

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-007029
 (43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int. CI. H01L 41/09
 C01G 33/00
 H01L 41/187
 H01L 41/24

(21)Application number : 03-283749 (71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD
 (22)Date of filing : 04.10.1991 (72)Inventor : ISOTANI YUJI
 TODA HIROKI

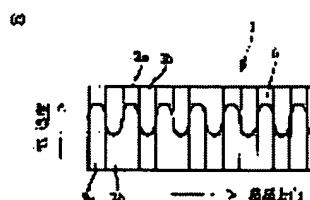
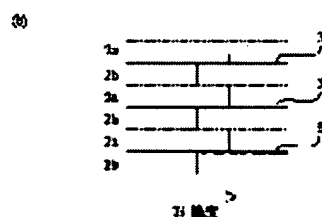
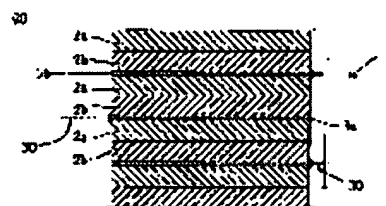
(30)Priority
 Priority number : 03 36756 Priority date : 06.02.1991 Priority country : JP

(54) PIEZOELECTRIC ELECTROSTRICTION CERAMIC LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ceramic laminate available for piezoelectric electrostriction material wherein the distortion amount comparatively gently changes according to voltage variation, and analog control of distortion amount is possible.

CONSTITUTION: By laminating repetition units of structure wherein piezoelectric ceramic materials 2a and 2b whose concentrations of constituent component are different are sandwiched between electrodes 3a and 3b and compression-bonded, a piezoelectric ceramic laminate having concentration variation of constituent component of piezoelectric ceramic material in the lamination direction is constituted. Thereby the inclination of rising part of a hysteresis curve is decreased, and analog control of distortion amount is enabled. Hysteresis can be slimmed and temperature characteristics of distortion amount can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-7029

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 41/09				
C 0 1 G 33/00		A 7202-4G		
H 0 1 L 41/187				
		9274-4M	H 0 1 L 41/ 08	S
		9274-4M	41/ 18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-283749

(22)出願日 平成3年(1991)10月4日

(31)優先権主張番号 特願平3-36756

(32)優先日 平3(1991)2月6日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 磯谷 祐二

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72)発明者 戸田 広樹

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(74)代理人 弁理士 高石 橋馬

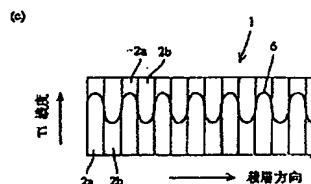
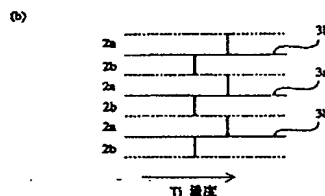
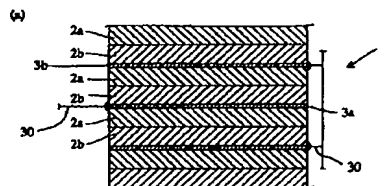
(54)【発明の名称】 圧電電歪セラミック積層体

(57)【要約】

【目的】 電圧の変化に応じて歪み量が比較的緩やかに変化し、アナログ的な歪み量制御をすることができる圧電電歪材となるセラミック積層体を提供する。

【構成】 電極3a及び3bの間に、構成成分の濃度の異なる圧電セラミック材2a及び2bが挟まれて圧着された構造の繰り返し単位を積層することにより、積層方向に圧電セラミック材の構成成分の濃度変化を持たせた圧電セラミック積層体とする。

【効果】 ヒステリシスカーブの立ち上がり部の傾斜がなだらかとなり、アナログ的な歪み量制御を可能にする。また、ヒステリシスをスリム化することができ、さらに、歪み量の温度特性を向上することもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の圧電電歪セラミック材を積層してなる圧電電歪セラミック積層体において、積層方向に、前記圧電電歪セラミック材を形成する金属成分の濃度変化があることを特徴とする圧電電歪セラミック積層体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の圧電電歪セラミック積層体において、前記圧電電歪セラミック材が Pb-Nb-Zr-Sn-Ti 系酸化物であることを特徴とする圧電電歪セラミック積層体。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の圧電電歪セラミック積層体において、Ti の濃度が積層方向に変化していることを特徴とする圧電電歪セラミック積層体。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 に記載の圧電電歪セラミック積層体において、金属成分の濃度変化が正弦線状であることを特徴とする圧電電歪セラミック積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は圧電電歪セラミック積層体に関し、特に精密工作機器における位置決め、流量制御バルブ、自動車のブレーキ装置等に使用するアクチュエータに好適な圧電電歪セラミック積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 電界を加えると機械的な歪みを生じる性質を有する物質は、一般に圧電材料または圧電電歪材料と呼ばれ、電気機械変換素子として、バイモルフ、圧電着火素子、超音波振動子、圧電ブザー、セラミックフィルター等に広く利用されている。

【0003】 一般に圧電材料に電界をかけるとその結晶構造が変化し、その結晶変態点において極大の歪量（電気機械結合定数）を示す。結晶変態点は各圧電材料により異なるので、目的の作動温度に応じ、適当な圧電材料を選択して用いている。

【0004】 このような圧電材料としては、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ （一般に PZT と呼ばれる）、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等が知られている。また上記材料に他の酸化物等を添加して、圧電材料の各種特性を向上させたものも用いられている。さらに、上記の PZT 材において、Zr の一部を Nb 及び Sn で置換した PNZST 材は、破壊を起こすことなく大きな歪みを生じるので、この PNZST 材をアクチュエータ材として用いることが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PNZST 材の場合、図 15 に模式的に実線で示すように、ある特定の電圧（電圧 E_a ）が印加されたときに歪み量が急激に増大するので、實際上、歪量 0 と歪量の最大値（ ΔL_0 ）との間で、いわゆるオン・オフのデジタル的な制御しかできない。その上、電圧-歪量カーブのヒステリシスが比較的大きいという欠点も有する。

【0006】 オン・オフのデジタル制御でも有効な場合

2

は多いが、アナログ的な歪量制御をすることができれば、アクチュエータ材としての圧電材料の有用性は飛躍的に増大する。アナログ制御を可能とするためには、電圧の変化に比例して歪み量が比較的ゆるやかに変化し、しかもヒステリシスになるべく小さい圧電電歪材料を開発する必要がある。すなわち、PZT 系の圧電電歪材の場合には、特にヒステリシスを小さくした（図 16 のグラフにおいて $\Delta x / X_{max}$ を小さくした）ものが求められている。また、PNZST 系の圧電電歪材の場合には、特に図 17 に示すように、電圧の変化 ΔE に対して比較的小さな ΔL だけ変化する特性を有する圧電電歪材料が求められる。

【0007】 したがって、本発明の目的は、電圧の変化に応じて歪み量が比較的ゆるやかに変化し、もってアナログ的な歪み制御に適し、しかもヒステリシスの比較的小さな圧電電歪材を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、本発明者は、金属成分濃度が異なる複数の圧電セラミック材を積層することにより、その積層方向に金属成分の濃度を変化させた構成とすれば、電圧の変化に伴って、積層された圧電電歪材の与える歪み量がゆるやかに変化することを発見し、本発明を完成した。

【0009】 すなわち、複数の圧電セラミック材を積層してなる本発明の圧電電歪セラミック積層体は、積層方向に、前記圧電セラミック材を形成する金属成分の濃度変化があることを特徴とする。

【0010】

【実施例】 本発明を添付図面を参照して以下詳細に説明する。本発明の圧電電歪セラミック積層体を構成する圧電セラミック材（セラミックシート）は、圧電電歪効果を示すものであれば特に限定されないが、好ましい圧電セラミック材としては、 Pb-Nb-Zr-Sn-Ti （PNZST）系酸化物、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ （PZT）系酸化物、 Pb-La-Zr-Ti （PLZT）系酸化物、 Pb-Mg-Nb-PbTiO_3 （PMNPT）系酸化物等があげられる。

【0011】 以下、積層する圧電セラミック材として Pb-Nb-Zr-Sn-Ti （PNZST）系酸化物を用いたものを例にとり、本発明を説明する。

【0012】 本発明において、圧電セラミック材として用いることのできる Pb-Nb-Zr-Sn-Ti （PNZST）系酸化物は、下記一般式



（ただし、 $0.94 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.06$ 、 $0 < c < 0.04$ 、 $0.55 < d < 0.75$ 、 $0.25 < e < 0.45$ 、 $0 < f < 0.08$ 、及び $0.96 < g < 1$ である。）により表される組成を有する。

【0013】 上記組成範囲内で特定の金属成分に濃度変化をもたせる場合、種々の態様のものがある。例えば、図 1 (a) に示す圧電電歪セラミック積層体 1 は、一對の

3

電極3 a、3 bの間に二枚の圧電セラミック材2 a、2 bが挟まれ、圧着された構造の繰り返し単位により構成されている。

【0014】本実施例においては、圧電セラミック材2 aと圧電セラミック材2 bとはTiの濃度（それに伴ってZr及びSnの濃度）が異なる。図1 (b) に示す例では、圧電セラミック材2 aの方がTiの濃度が高い。

【0015】このような圧電セラミック材2 a、2 bの好ましい組成は、一般式： $Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})_{1-A}Ti_A]0.98O_3$ （ただし $0 < A \leq 0.08$ ）により表されるものである。そしてAを上記範囲内で適宜変化させた圧電セラミック材を用い、積層体とする。圧電セラミック材2 a及び2 bの組成の好ましい具体例は、それぞれ $Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})_{0.95}Ti_{0.05}]0.98O_3$ 及び、 $Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})_{0.96}Ti_{0.04}]0.98O_3$ である。

【0016】なお、Tiの代わりにPb及びBaの濃度を変化させることもできる。この場合には、その圧電セラミック材の組成を、たとえば $Pb_{0.99-8}Ba_{0.01}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})_{0.95}Ti_{0.05}]0.98O_3$ （ただし $0 \leq B \leq 0.06$ ）とするのが好ましい。

【0017】また、Pb及びNbの濃度を変化させることもできる。この場合には、たとえば $Pb_{0.96-C/2}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})_{0.95}Ti_{0.05}]1-CO_3$ （ただし $0 < C \leq 0.03$ ）とするのが好ましい。

【0018】さらに、Tiの濃度を変化させずにZr及びSnの濃度を変化させることもできる。この場合には、たとえば $Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.55-0.75}Sn_{0.45-0.25})_{0.95}Ti_{0.05}]0.98O_3$ （ただし $0.55 \leq D \leq 0.75$ ）とするのが好ましい。

【0019】上述の通り、本発明では圧電セラミック材の構成成分（金属元素）のいずれか1種又は2種以上の濃度を変化させたものを積層するが、Pb-Nb-Zr-Sn-Ti系酸化物からなる圧電セラミック材を用いて積層体を形成する場合には、本実施例のようにTiの濃度（及びそれに伴ってZr及びSnの濃度）を変化させるのが好ましい。Tiの濃度を変化させた圧電セラミック材を積層すると、より効果的に印加電圧／歪み曲線の立ち上がり部（図17に示すグラフのS部分）の傾斜がゆるやかになるとともに、ヒステリシスカーブがスリム化する。

【0020】なお、積層する圧電セラミック材2 a、2 bの厚みは10～250 μm 、好ましくは100 μm 程度とする。

【0021】また、電極部3 a、3 bは、白金、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金等の貴金属類により形成するが、好ましくは白金を用いる。詳しくは後述するが、この電極部3 a、3 bは、圧電セラミック材2 a、2 bの表面にスクリーン印刷法等により形成する。電極部3 a、3 bの厚さは1～10 μm 、好ましくは5 μm 程度とする。

4

【0022】金属成分の濃度が異なる二種類の圧電セラミック材を交互に積層し、焼結すると、金属成分は拡散し、その濃度変化は、図1 (b) に示す階段状から図1 (c) に曲線6で示すようななだらかなものとなる。なお、図1 (c) は、図1 (a) の圧電電歪セラミック積層体1における積層方向のTiの濃度の変化を模式的に示すものである（電極部3は省略してある）。

【0023】以上に示した構成の圧電電歪セラミック積層体1に電圧を印加した場合、電圧－歪みのヒステリシスカーブは、図15に破線で模式的に示すように、従来のPNZST系圧電電歪積層体（実線で示す）に比して、なだらかに傾斜しているとともに、スリム化している。

【0024】本発明の圧電電歪セラミック積層体が上述のようなヒステリシスカーブを与えるのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、一般に圧電電歪材料の構成成分の濃度が異なると、その相転移電界（ヒステリシスカーブの立ち上がり部分に対応する電界）がシフトするが、本発明の圧電電歪セラミック積層体では、構成成分の濃度が異なる複数種の圧電セラミック材を積層しているために、複数の歪量／電圧のグラフの立ち上がり部が合成されることになり、そのためになだらかな傾斜を有するようになる。

【0025】積層方向における金属成分の濃度変化の態様としては、上述のように構成成分の濃度の異なる二種類の圧電セラミック材を積層するだけではなく、濃度が異なる三種類以上の圧電セラミック材を重ね合わせた構成としてもよい。例えば、濃度が異なる三種類の圧電セラミック材を重ね合わせた構成を図2及び図3に示す。

【0026】まず、図2は、Ti濃度の異なる三種類の圧電セラミック材4 a、4 b及び4 cを、4 a、4 b、4 c、4 b、4 a・・・の順に繰り返して積層してなる例を模式的に示す。なお、図2において、曲線40は焼結後のTiの濃度変化を示しており、各圧電セラミック材4 a、4 b及び4 cに示した破線は、焼結前の（すなわち拡散前の）Tiの濃度を示している。

【0027】また、図3は、先の図2の例において、同一種類の圧電セラミック材（例えば圧電セラミック材4 a、4 a）を2枚ずつ重ねて、同一濃度の圧電セラミック材部分の厚みを大きくした例を示しており、Tiの濃度変化がより緩やかになっていることがわかる。さらに、同一種類の圧電セラミック材を3枚以上隣り合せれば、Tiの濃度変化は一層緩やかなものとなる。

【0028】積層方向における金属成分の濃度変化の他の態様として、図4 (a) に示す圧電電歪セラミック積層体7がある。この圧電電歪セラミック積層体7は、五種類の圧電セラミック材5 a、5 b、5 c、5 d及び5 eをそれぞれ2枚ずつ、5 a、5 a、5 b、5 b、5 c、5 c、5 d、5 d、5 e、5 e、5 d、5 d、5 c、5 c、5 b、5 b、5 a、5 a・・・の順に積層し、1枚

おきの圧電電歪セラミック材の間に電極8、8・・・を挟んで圧着した構造を有する。

【0029】本実施例では、圧電セラミック材5a、5b、5c、5d、5eは、それぞれTiの濃度が異なり、図4(b)に示すように、Tiの濃度変化が緩やかな正弦曲線となるような順番で配置されている。

【0030】なお、本実施例において、圧電セラミック材5a、5b、5c、5d及び5eの組成を、それぞれ $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})_{0.9725}\text{Ti}_{0.0275}]_{0.98}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})_{0.96875}\text{Ti}_{0.03125}]_{0.98}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})_{0.965}\text{Ti}_{0.035}]_{0.98}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})_{0.96125}\text{Ti}_{0.03875}]_{0.98}\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})_{0.9575}\text{Ti}_{0.0425}]_{0.98}\text{O}_3$ とすることが好ましい。

【0031】本実施例による圧電電歪セラミック積層体7の焼結後のTiの濃度変化は、図4(c)の曲線50に示すようによりゆるやかな正弦曲線状となる。なお図中の破線は、焼結前の(すなわち拡散前の)Tiの濃度の大きさを示す。

【0032】また、本実施例による圧電電歪セラミック積層体7のように、そのTiの濃度変化をより緩やかにした構成とすると、圧電セラミック材内部での等電位面の偏り(構成成分の濃度の高い方の圧電セラミック材部分に等電位面がいわば引き込まれるように偏ること)が少なくなり、得られるヒステリシスカープがよりスムーズになる。

【0033】さらに、上述した態様以外の金属成分の濃度変化の態様としては、図5に示すように、多数種の圧電セラミック材をそのTi濃度の順に配列して、Tiの濃度変化を一方に単調増加させたような構成も挙げられる。

【0034】なお、図2乃至図5に示す各例はTi濃度を变化させたものであるが、図1に関する実施例のように、Ti以外の金属元素成分を变化させてもよい。

【0035】次に、複数種の圧電セラミックス材を積層して圧電電歪セラミック積層体を製造する方法について説明する。説明の簡単化のために、2種類の圧電電歪セラミック板を用いた例について以下に説明するが、3種以上の場合でも本質的に同じである。

【0036】まず、所望の組成の圧電セラミック材を製造する。圧電セラミック材の製造においては、目的の組成になるように、 PbO 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 SnO_2 及び TiO_2 を秤量し、エタノール等の溶媒を用いてこれをボールミルにより混合する。混合時間は10～50時間程度とする。

【0037】次にこれを乾燥し、さらに800～900℃で2～10時間仮焼する。仮焼して得られたものを、再びエタノール等の溶媒を用いてボールミルにより10

～50時間混合し、乾燥の後、二度目の仮焼を行う。この二度目の仮焼は900～1000℃で、2～10時間とするのがよい。さらにもう一度、二度目の仮焼で得られたものをエタノール等の溶媒を用いてボールミルにより混合するのが好ましい。この混合時間は10～100時間とするのがよい。これで得られた粉末を乾燥し、圧電セラミック材を形成する原料(以下仮焼粉末と呼ぶ)とする。

【0038】なお、用いるセラミック粉末の粒径及びボールミル混合により得られた仮焼粉末の粒径は小さいほど好ましい。具体的には平均粒径で1μm程度以下とするのがよい。粒径が小さいほど、圧電セラミック材内の金属成分(たとえばTi)の拡散が良好となり、圧電電歪セラミック積層体の特性が向上する。

【0039】次に、上述の仮焼粉末を用いて圧電セラミック材のグリーンシートを製造する。

【0040】まず、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールn-ブチルエーテル等の溶媒と、ブチルフタリルブチルグリコレート等の可塑剤を混合し、これに、乾燥した仮焼粉末を加え攪拌混合する。この攪拌混合は5～60分程度がよい。次に、この混合物にポリビニルブチラル等のパインダー成分を加え、80℃程度に加熱しながら20～120分間程度攪拌混合する。

【0041】得られた溶液をフィルタリングした後、脱泡してスラリーとする。なお、フィルタリングでは200程度のフィルタを用いるのがよい。

【0042】上記で得たスラリーを用い、ドクターブレード法等によりシート状の成形体を作成する。これを乾燥したのち、所望の大きさに打ち抜いてグリーンシートとする。なお、このグリーンシート1枚の厚さは100μm程度とするのがよい。

【0043】このようにしてTi濃度の異なる二種のセラミックグリーンシートを製造した後、図6に概略的に示す方法により積層体を製造する。

【0044】まず、Ti濃度の異なる二種のセラミックグリーンシート t_1 及び t_2 を一枚ずつとり、両者を圧着する(工程(a))。

【0045】圧着して得たグリーンシート9の一方の面(例えばTi濃度の大きい方のグリーンシート t_1 面)に、スクリーン印刷法等により電極部100を形成する(工程(b))。この電極部100としては上述の通り白金を用いるのがよい。スクリーン印刷法によりそれを形成する場合には、白金粉末60重量%と、エチレングリコールなどの有機パインダー40重量%とからなる混合物(白金ペースト)を用いるのがよい。

【0046】上述した方法により得た電極付きグリーンシート積層体10を複数枚積層し、圧着する(工程(c))。

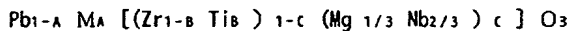
【0047】次に、工程(c)で得られた積層体11を積

7

層方向に切断し、脱脂及び焼成を行う。脱脂は最高温度を1000℃以下、好ましくは500℃以下とし、その最高温度まで徐々に温度を上げていくのがよく、例えば図8に示す昇温冷却パターンにより行うのがよい。

【0048】脱脂工程後、積層体を1000～1270℃で2～6時間焼成する。この焼成工程において圧電セラミック材間でTiの拡散が起こり、Ti濃度の変化が階段状から滑らかなものになる。より好ましい焼成温度は1100～1200℃である。得られた圧電セラミック板積層体の電極部3b、3bにリード線30、30、・・・を接続して目的の圧電歪セラミック積層体12とする。

【0049】なお、積層体の圧電セラミック材の密度が理論密度の95～97%と低い場合には、上述の焼成の*

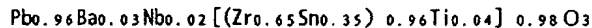
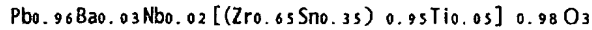


(ただし、Mは、Ba、Sr又はCaを表し、 $0 \leq A \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq B \leq 0.5$ 、及び $0.01 \leq C \leq 0.5$ である。)を用いるのがよい。

【0052】なお、PZT系セラミックスのバリエーションとして、上記組成式中の $(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})$ の部分
を、 $(\text{Cd}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})$ 、 $(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})$ 、 $(\text{Yb}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})$ 、 $(\text{Yb}_{1/2} \text{Ta}_{1/2})$ 、 $(\text{In}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})$ 、 $(\text{Mn}_{1/2} \text{W}_{1/2})$ 、 $(\text{Zn}_{1/2} \text{W}_{1/2})$ 、 $(\text{Mg}_{1/2} \text{W}_{1/2})$ 、 $(\text{Co}_{1/2} \text{W}_{1/2})$ 、 $(\text{Ni}_{1/2} \text{W}_{1/2})$ 、 $(\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})$ 、 $(\text{Mg}_{1/3} \text{Ta}_{2/3})$ 、 $(\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})$ 、 $(\text{Co}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})$ 、 $(\text{Co}_{1/3} \text{Ta}_{2/3})$ 、 $(\text{Ni}_{1/3} \text{Ta}_{2/3})$ 等で置換したものを用いることもできる。

【0053】PLZT系セラミックスとして、 $\text{Pb}_{1-A} \text{La}_A (\text{Zr}_{1-B} \text{Ti}_B) \text{O}_3$ (ただし、 $0.01 \leq A \leq 0.14$ 、及び $0.3 \leq B \leq 0.5$ である)を用いることができる。従来のPLZT系セラミックスを用いた圧電歪材は比較的小さな印加電界で大きな歪みを与えるが、歪み量が大きいと圧電歪材が破壊することがあった。しかしながら、上述した組成範囲内の複数種の圧電セラミック材を積層すればヒステリシスはスリム化され、圧電歪セラミック積層体は容易に破壊しなくなる。

【0054】また、PMNPT系セラミックスとして、※



となるようにそれぞれ秤量し、ボールミルで24時間混合した。なお、このとき溶媒としてエタノールを加えた。

【0057】得られた二種類の混合物をそれぞれ80℃で減圧乾燥した後、850～950℃で10時間仮焼し、再びボールミルで24時間混合した。このときの粉碎混合にもエタノールを加えた。

【0058】上記で得た粉碎混合物を再び乾燥し、さらに900～1000℃で10時間仮焼し、再びエタノールを加えてボールミルで48時間混合した。得られた粉碎混合物を乾燥して、二種類の仮焼粉体(圧電セラミック材の出発原料)とした。

8

*後に、850～1100℃で1000～2000気圧程度の低温HIPを3～10時間行うのがよい。このHIPはアルゴンガス/酸素ガスが4/1となる雰囲気で行うのがよい。このような低温HIPを行うと、圧電セラミック材の密度を理論密度の99%以上とすることができ、良好な特性を示す圧電歪セラミック積層体とすることができる。なお、上述の温度範囲より高温でHIPを行うと、積層した圧電セラミック材内のTiが拡散しすぎるので、好ましくない。

【0050】以上、Pb-Nb-Zr-Sn-Ti系酸化物からなる圧電セラミック材を例にとり本発明を説明したが、PZT系セラミックス、PLZT系セラミックス、PMNPT系セラミックスを用いることもできる。

【0051】PZT系セラミックスとしては、

※ $\text{Pb}_{1-A} \text{Ma} [(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{1-B} \text{Ti}_B] \text{O}_3$ (ただし、 $0 \leq A \leq 0.2$ 、及び $0.05 \leq B \leq 0.15$)を用いることができる。従来のPMNPT系セラミックスを用いた圧電歪材は小さなヒステリシスを与えるが、図9(a)に示すように、環境温度が変化すると歪み量が大きく変化し、温度特性が悪い。しかしながら、上述した組成範囲内にある複数種のPMNPT系セラミックスを適切に積層すれば、圧電セラミック積層体は図9(b)に示すような温度特性(歪み量/温度)を有するようになり、多少の温度変化をうけても、かなり広い温度範囲でほぼ一定の歪み量を与える。

【0055】これらの圧電セラミックスの場合でも同様に、所望の組成となるように出発物質(酸化物)を混合し、上述した製造方法と実質的に同様にして、各種圧電歪セラミック積層体を製造することができる。

【0056】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

出発原料として PbO 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 を用い、これらの原料粉末を下記の二種類の組成:

【0059】それぞれの仮焼粉体に対し、以下の操作を行った。まず、溶媒としてエチレングリコールモノエチルエーテル48ml及びジエチレングリコールn-ブチルエーテル8mlと、可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレート1mlを混合し、これに、乾燥した仮焼粉体100gを加え、5分間攪拌混合した。

【0060】この混合物にバインダーとしてポリビニルブチラール5gを加え、80℃程度に加熱しながら20分間攪拌混合した。ついでこの溶液を200メッシュで濾過し、脱泡してスラリーとした。

【0061】上記のスラリーを用い、ドクターブレード

法によりシート状の成形体を作成し、これを室温で50時間乾燥したのち、所望の大きさに打ち抜いてグリーンシートとした。なお、このグリーンシート1枚の厚さは約120 μ mであった。

【0062】このようにして得た二種類のグリーンシートをそれぞれ一枚ずつとり、これらを100℃で、40kg/cm²の圧力をかけて圧着した。次に、圧着したグリーンシートの一方(Ti濃度の高い方のグリーンシート)の面上に、白金粉末60重量%と、有機バインダーを40重量%を含む白金ペーストを用いて、スクリーン印刷法により乾燥厚さが12 μ mとなるように白金電極部を形成した。

【0063】上述した方法により得た白金電極部を有するセラミック成形体を図6に示すように積層し、110℃で、50kg/cm²の圧力をかけて圧着した。次に、こ*

T₁ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.95Ti_{0.05}]0.98O₃

T₂ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.935Ti_{0.045}]0.98O₃

T₃ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.96Ti_{0.04}]0.98O₃

【0067】三種類のグリーンシートをT₁、T₂、T₃、T₂、T₁・・・の順に繰り返して積層した以外は、実施例1と同様にして、圧電電歪セラミック積層体を作成した。得られた圧電電歪セラミック積層体について、印加電圧/歪み量を測定した。結果を図12に示*

T₁ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.9725Ti_{0.0275}]0.98O₃

T₂ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.96875Ti_{0.03125}]0.98O₃

T₃ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.965Ti_{0.035}]0.98O₃

T₄ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.96125Ti_{0.03875}]0.98O₃

T₅ : Pb_{0.96}Ba_{0.03}Nb_{0.02}[(Zr_{0.65}Sn_{0.35})0.9575Ti_{0.0425}]0.98O₃

【0069】得られた五種類のグリーンシートをそれぞれとり、一方の面上に、図7に示すように、実施例1と同様にして厚さ(乾燥時)が約6 μ mの白金電極部8、8、・・・を形成した(工程(b))。同一種類のグリーンシートの各々について、電極部を形成したものと形成していないものを用い、両者を電極部が挟まれるように圧着した。

【0070】このようにして得られた五種類のグリーンシート対(T₁+T₁)、・・・を(T₁+T₁)、(T₂+T₂)、(T₃+T₃)、(T₄+T₄)、(T₅+T₅)、(T₄+T₄)、(T₃+T₃)、(T₂+T₂)、(T₁+T₁)、・・・の順に積層し、120℃で160kg/cm²の圧力をかけて圧着した(工程(c))。次に、これを積層方向に切断して縦5mm×横10mm×厚さ(積層方向)8mmの積層体を得た。

【0071】得られた積層体を、実施例1と同様に、図8に示す条件で脱脂した。次に、脱脂した積層体をそれぞれ1020℃、1100℃及び1200℃の温度で、大気下、3時間焼成した。得られた焼成体の電極部8、8、・・・にリード線40、40、・・・を接続し、求める圧電電歪セラミック積層体とした。

【0072】これらの圧電電歪セラミック積層体につい

*れを積層方向に切断して縦5mm×横10mm×厚さ(積層方向)8mmの積層体を得た。

【0064】上記積層体を図8に示す条件で脱脂し、つぎに、大気下、1060℃で3時間焼成した。得られた焼成体の電極部にリード線を接続し、求める圧電電歪セラミック積層体とした。

【0065】この圧電電歪セラミック積層体について、その積層方向のTiの濃度変化をEPMAにより測定した。その結果を図10に示す。また、この圧電電歪セラミック積層体に電圧を印加し、その歪み量を測定した。その結果、図11に示すヒステリシスカーブが得られた。

【0066】実施例2

実施例1と同様の方法により、以下に示す三種類の組成を有するグリーンシートを作成した。

※す。

【0068】実施例3

実施例1と同様の方法により、以下に示す五種類の組成を有する約100 μ mの厚さのグリーンシートを作成した(工程(a))。

て、その積層方向のTiの濃度変化をEPMAにより測定した。その結果を図13に示す。図13の(a)は焼成温度が1020℃の場合、(b)は1100℃の場合、及び(c)は1200℃の場合をそれぞれ示す。図13から明らかなように、1200℃で焼成した場合(c)、Tiの濃度変化が正弦波状により近く、スムーズになっていることがわかる。

【0073】また、上記で得た圧電電歪セラミック積層体のうち、1200℃で焼成したものに電圧を印加し、その歪み量を測定した。その結果、図14に示すヒステリシスカーブが得られた。

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の圧電電歪セラミック積層体は印加する電圧に応じてその歪み量をゆるやかに変化させており、そのヒステリシスカーブは、スリム化されている。そのため、本発明の圧電電歪セラミック積層体を用いて、アナログ的な歪み量の制御をすることができる。このような圧電電歪セラミック積層体は、各種制御に用いるアクチュエータに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による圧電電歪セラミック積

12

の焼成後の積層方向のTi濃度の変化を示すグラフである。

【図 11】実施例 1 の圧電電歪セラミック積層体の電圧-歪み量のヒステリシスカーブを示すグラフである。

【図 12】実施例 2 の圧電電歪セラミック積層体の電圧-歪み量のヒステリシスカーブを示すグラフである。

【図13】実施例3の圧電歪セラミック積層体の焼成後の積層方向のTi濃度を示すグラフであり、(a)は焼成温度が1020℃の場合、(b)は1100℃の場合、及び(c)は1200℃の場合を示す。

【図14】実施例3の圧電歪セラミック積層体の電圧-歪み量のヒステリシスカーブを示すグラフである。

【図15】PNZST系圧電電歪材の電圧-歪み量のヒステリシスカーブを概略的に示すグラフであり、実線は単一の圧電電歪材からなる場合を示し、破線は金属成分濃度が異なる複数種の圧電電歪材を積層した場合（本発明）を示す。

【図16】電界-歪み量のヒステリシスを示す模式的なグラフである。

20 【図17】電界-歪み量のヒステリシスを示す模式的なグラフである。

【符号の説明】

1、7 圧電歪セラミック積層体

2 a、2 b、4 a、4 b、4 c、5 a、5 b、5 c、5 d、5 e

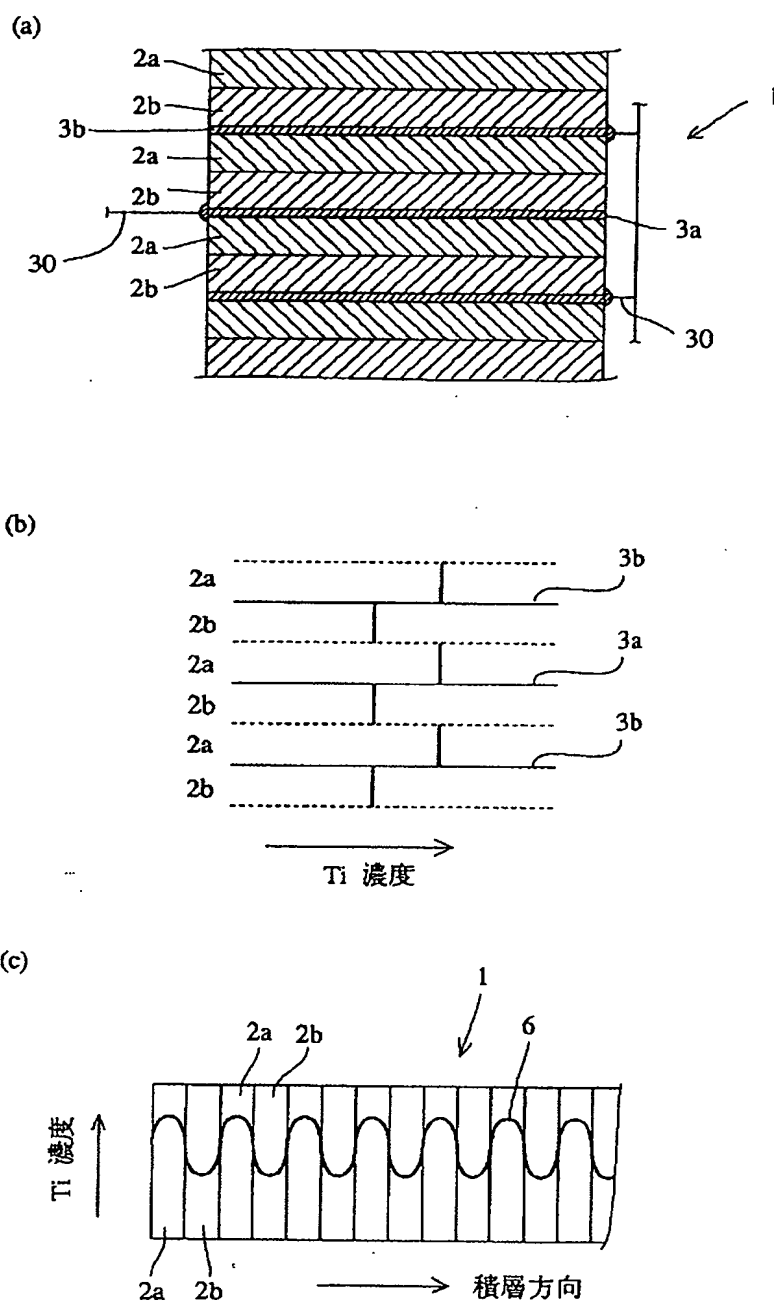
圧電セラミック材

3 a、3 b、8 電極部

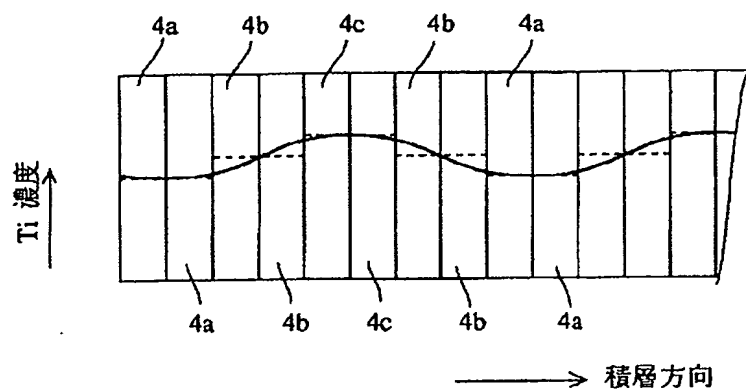
9、10、11 セラミック積層体

30、40 リード線

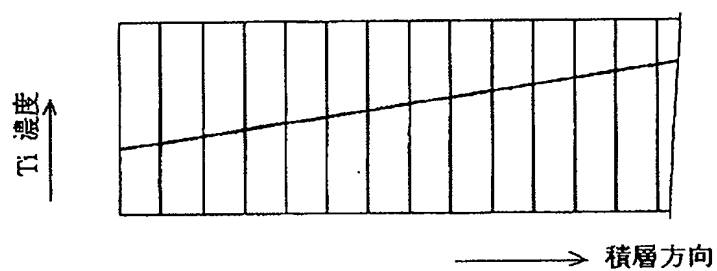
【図 1】



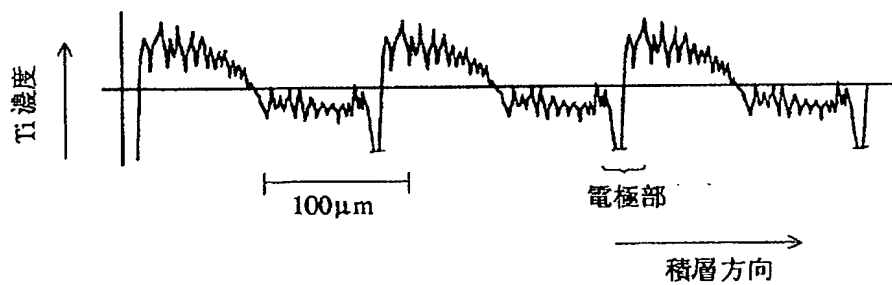
【圖3】



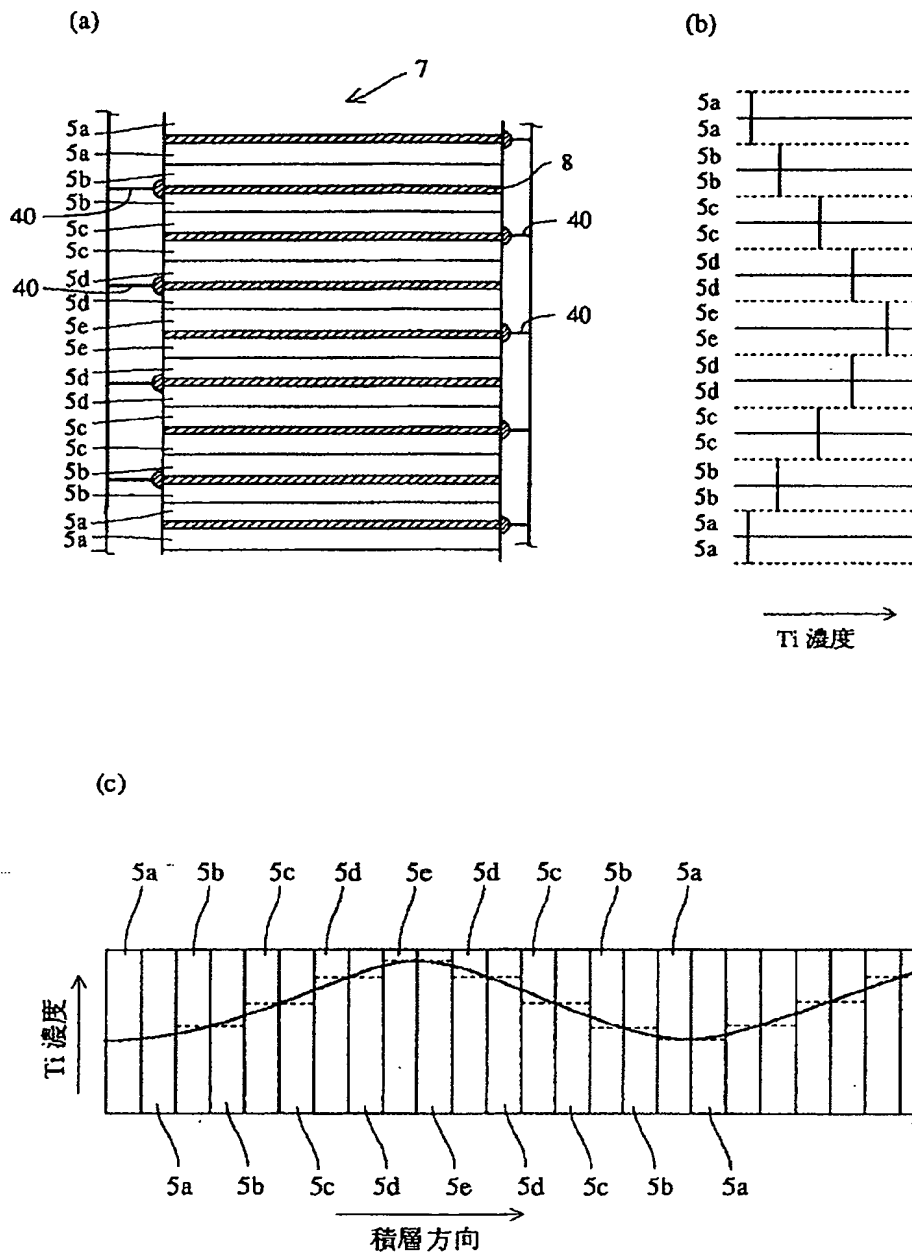
【圖5】



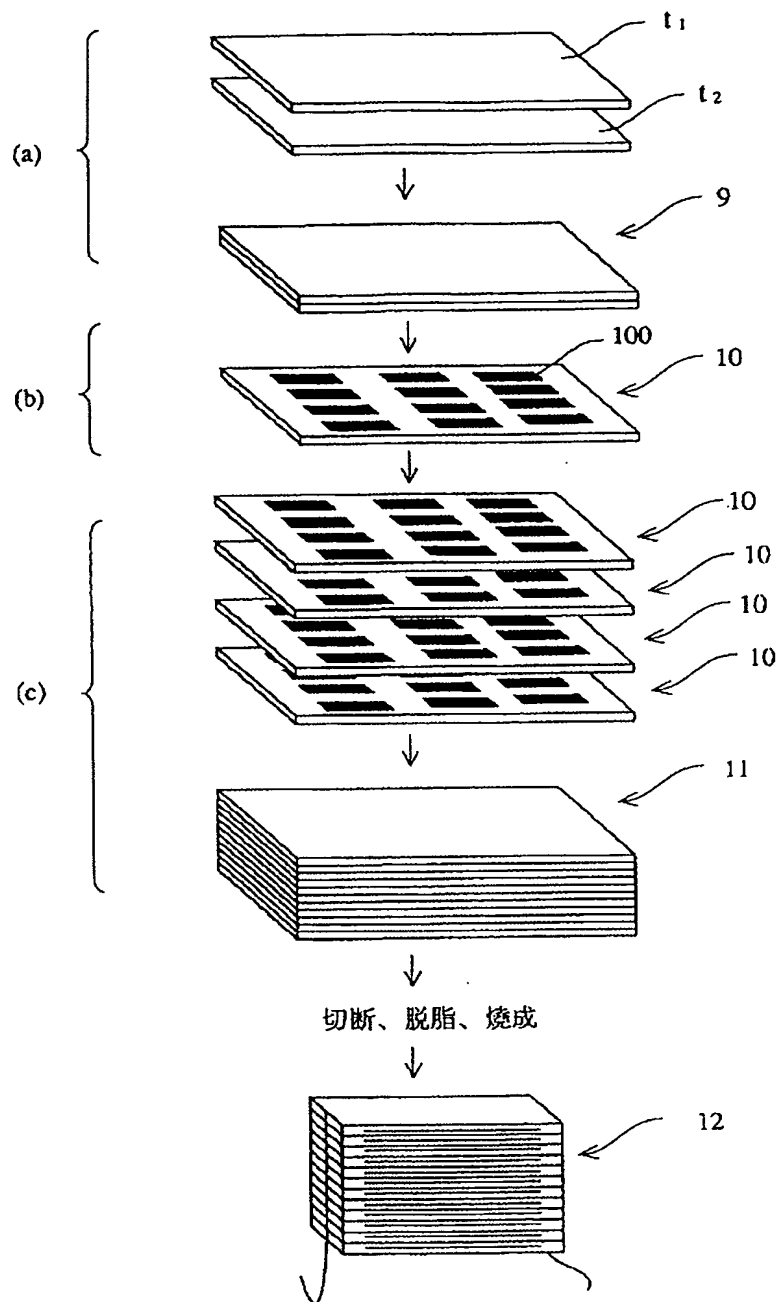
【圖10】



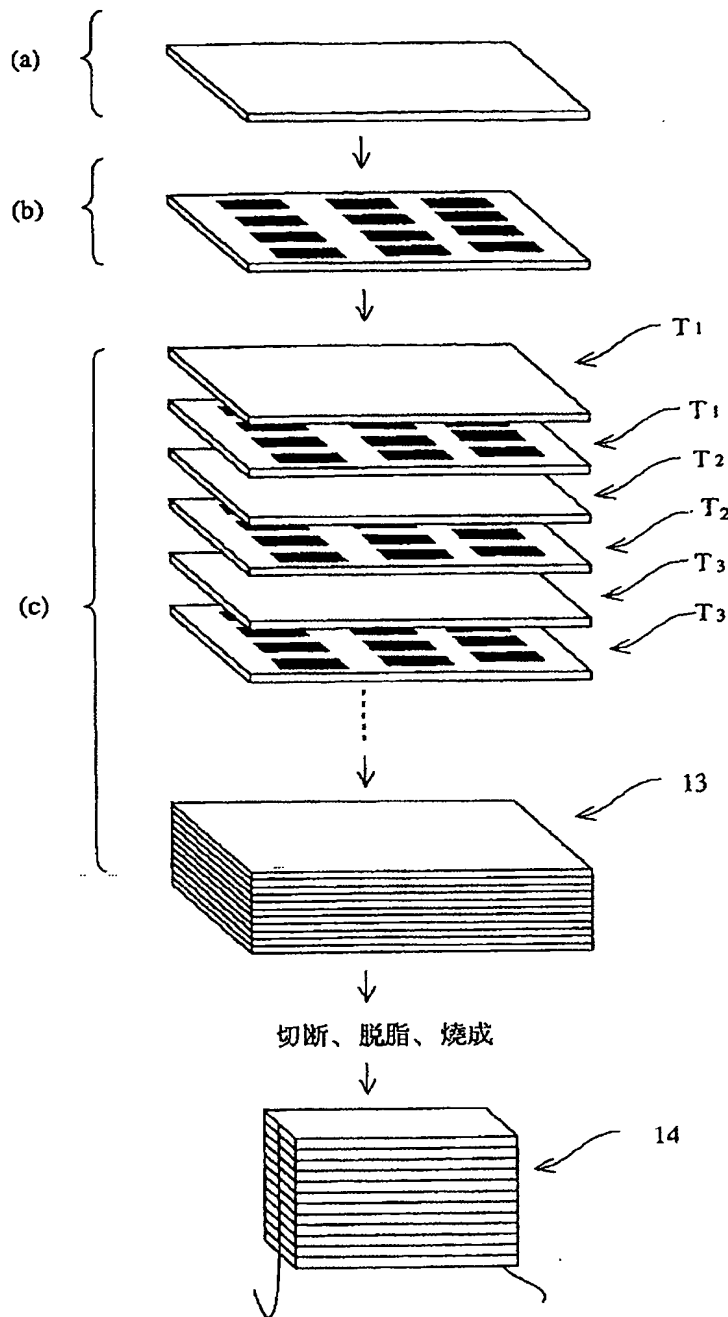
【図 4】



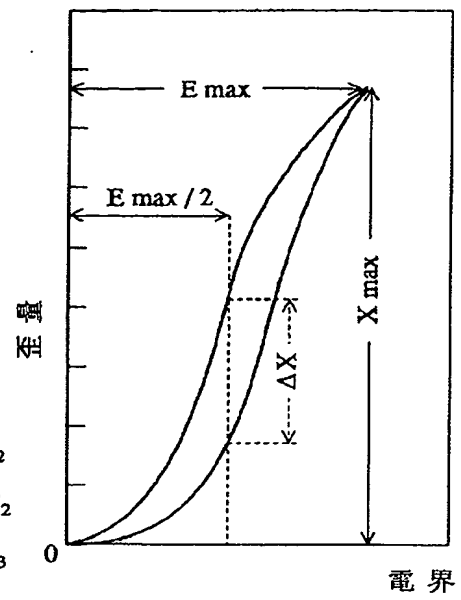
【図6】



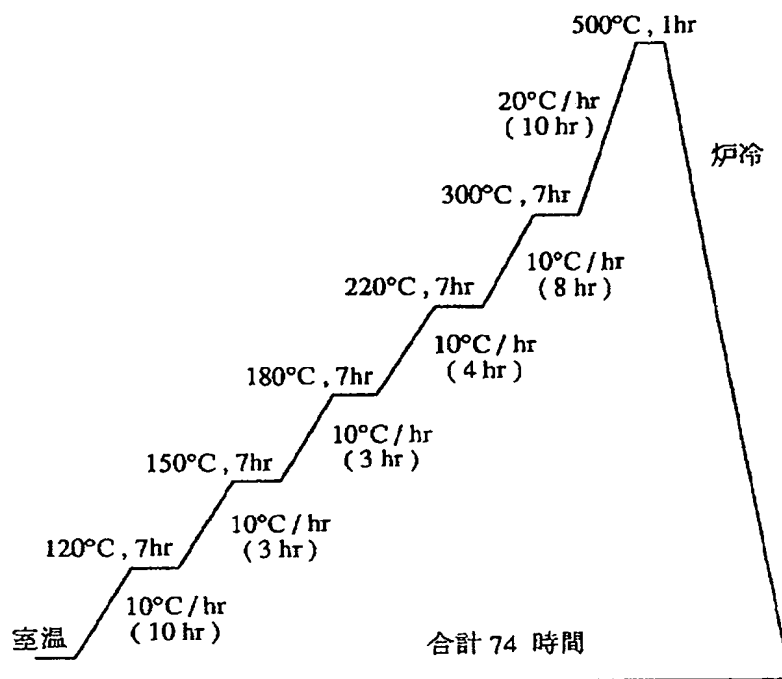
【図 7】



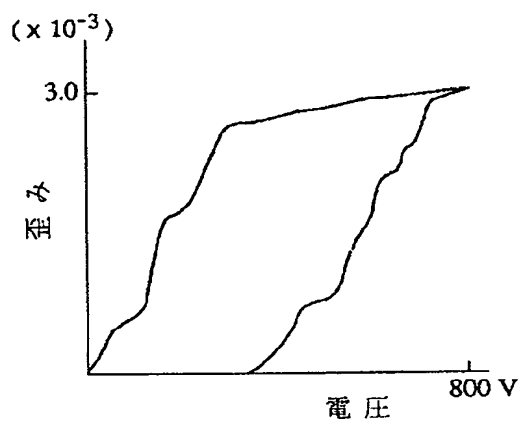
【図 16】



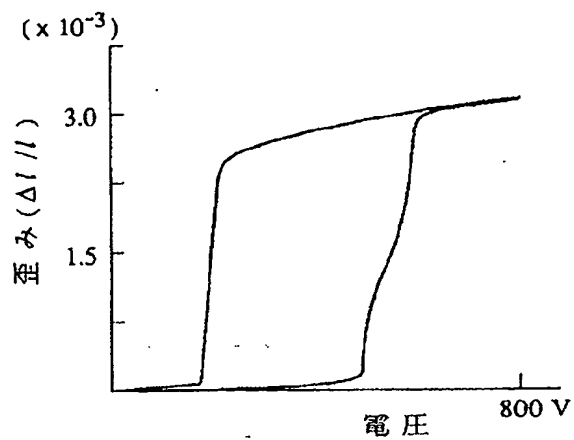
【図8】



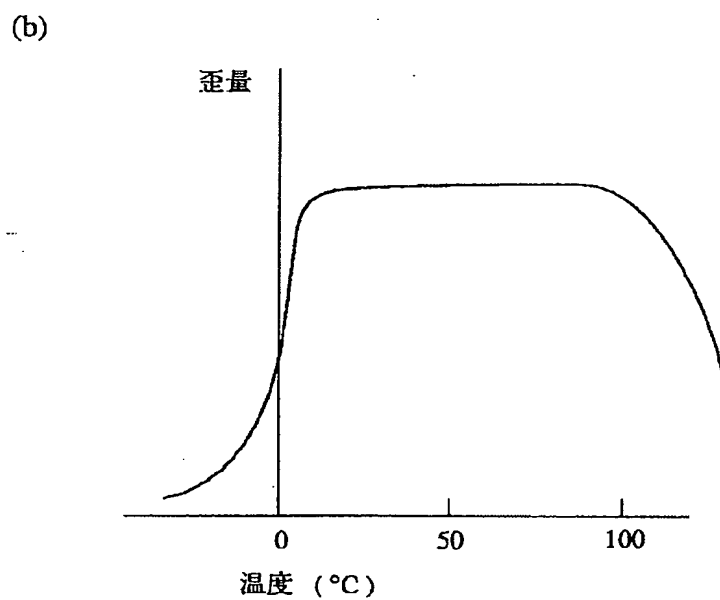
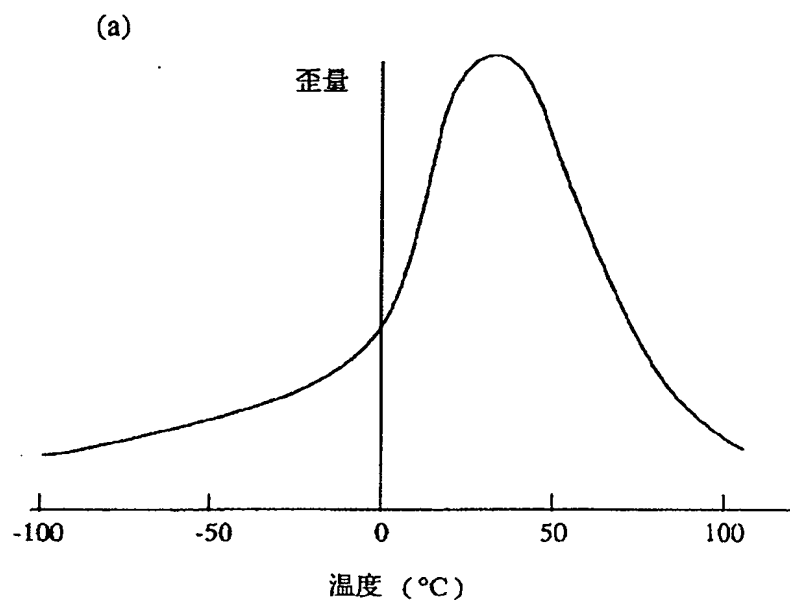
【図11】



【図12】

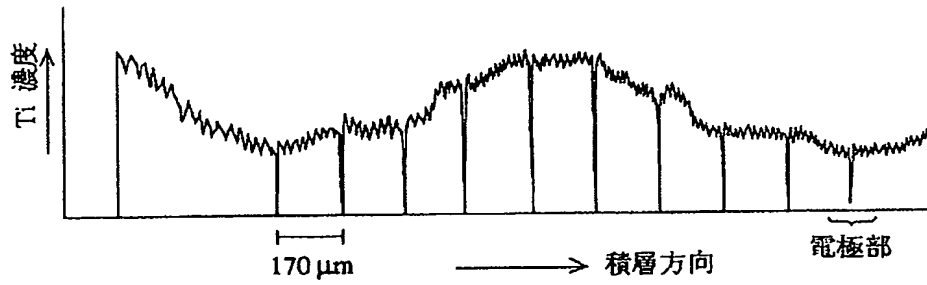


【図9】

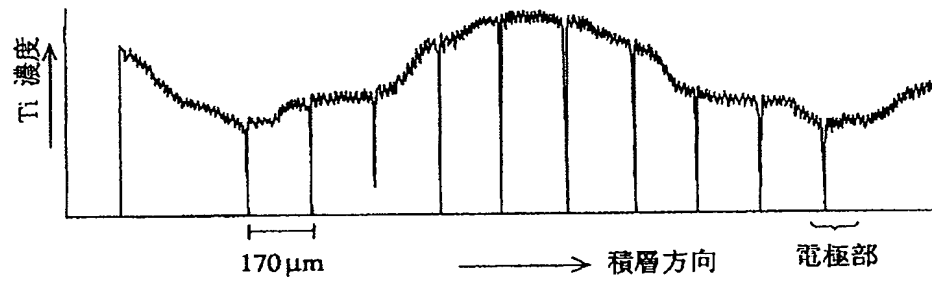


【図 13】

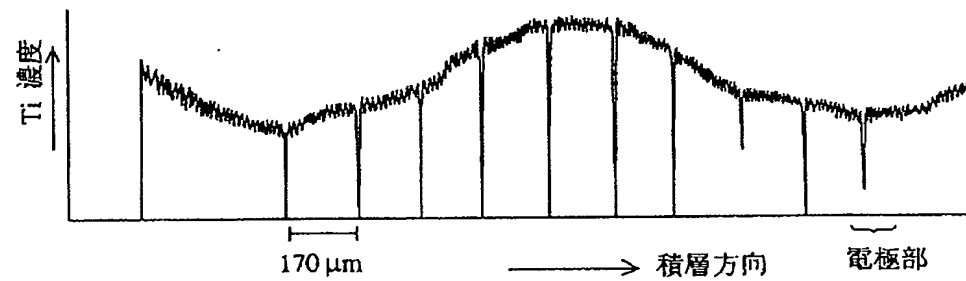
(a) 1020 °C



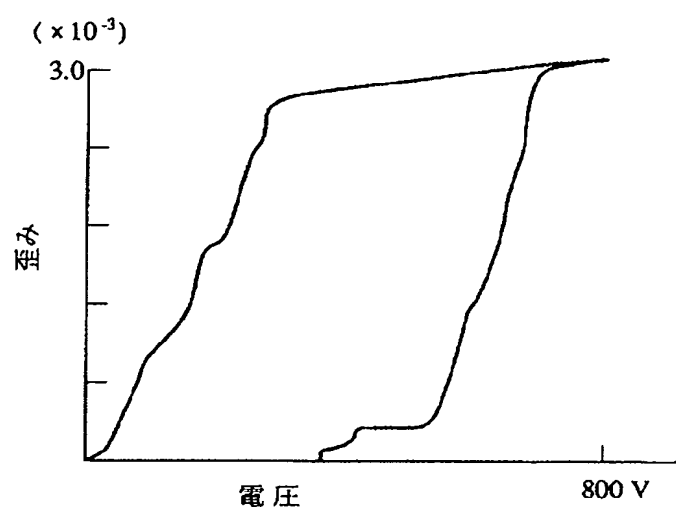
(b) 1100 °C



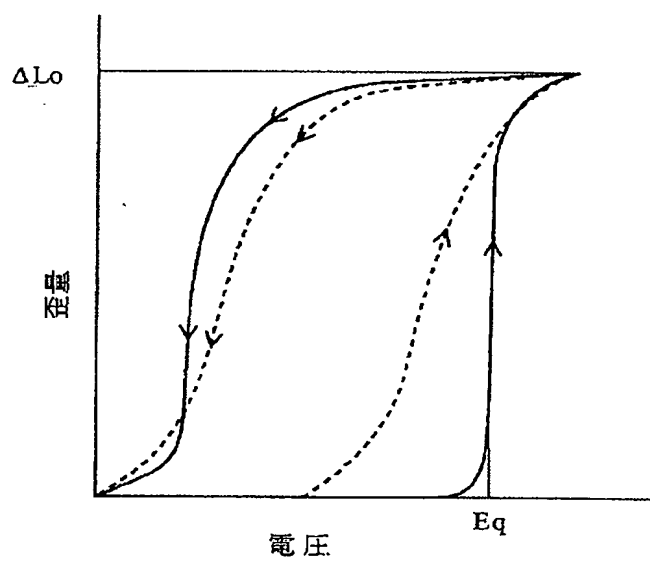
(c) 1200 °C



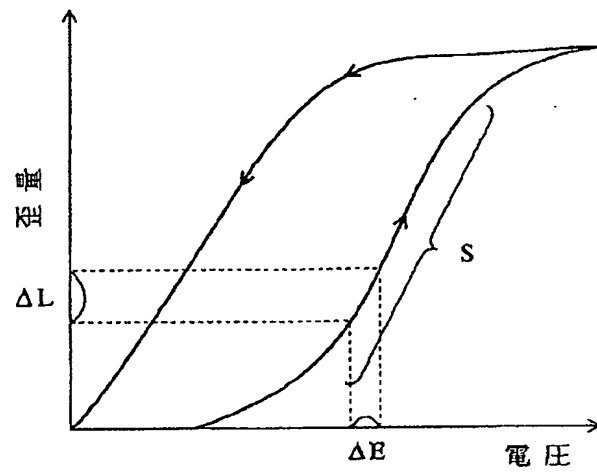
【図14】



【図15】



【図17】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
H01L 41/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9274-4M

H01L 41/22

A